

WO 2004/000743 A1

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

500/475  
(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
31. Dezember 2003 (31.12.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2004/000743 A1**

- (51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: **C03C 3/097, 4/00, A61K 6/06**
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/006644
- (22) Internationales Anmeldedatum:  
24. Juni 2003 (24.06.2003)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:  
102 28 381.8 25. Juni 2002 (25.06.2002) DE
- (71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US*): **DEGUDENT GMBH [DE/DE]**; Rodenbacher Chaussee 4, 63457 Hanau (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): **KRUMBHOLZ, Klaus [DE/DE]**; Grünewaldstr. 3, 63225 Langen (DE).
- (74) Anwalt: **STOFFREGEN, Hans-Herbert**; Friedrich-Ebert-Anlage 11b, 63450 Hanau (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht  
— vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: OPALESCENT GLASS-CERAMIC PRODUCT

(54) Bezeichnung: OPALESZIERENDE GLASKERAMIK

(57) Abstract: The invention relates to an opalescent glass-ceramic product, especially an opalescent glass-ceramic product as a dental material or as an additive to or component of dental material, comprising at least the components SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, CaO and Me(IV)O<sub>2</sub>. In order to obtain improved opalescence with improved transparency, in addition to fluorescence, thermal expansion and a combustion temperature adapted to other materials, the opalescent ceramic product is devoid of ZrO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub> or is essentially devoid of ZrO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub>, such that the Me(II)O content in the glass ceramic is less than approximately 4 wt. % and the Me(IV)O<sub>2</sub> content amounts to approximately 0.5 - 3 wt. %. The invention also relates to a method for the production of the opalescent glass-ceramic product. The glass-ceramic product can be used as dental material or as an additive to or a component of dental material.

(57) Zusammenfassung: Opaleszierende Glaskeramik Die Erfindung bezieht sich auf eine opaleszierende Glaskeramik, insbesondere eine opaleszierende Glaskeramik als Dentalmaterial oder als Zusatz zu oder Bestandteil von Dentalmaterial, umfassend zumindest die Komponenten SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, CaO sowie Me(IV)O<sub>2</sub>. Um eine verbesserte Opaleszenz bei gleichzeitig verbesserter Transparenz sowie eine auf andere Materialien abgestimmte Brenntemperatur und Wärmedehnung sowie Fluoreszenz zu erreichen ist vorgesehen, dass die opaleszierende Keramik ZrO<sub>2</sub> und TiO<sub>2</sub> frei oder im Wesentlichen von ZrO<sub>2</sub> und TiO<sub>2</sub> frei ist, dass die Glaskeramik einen Me(II)O-Gehalt von weniger als in etwa 4 Gew.-% aufweist und dass der Me(IV)O<sub>2</sub>-Gehalt in etwa 0,5 bis 3 Gew.-% beträgt. Ferner wird ein Verfahren zur Herstellung der opaleszierenden Glaskeramik vorgeschlagen. Die Glaskeramik kann als Dentalmaterial oder als Zusatz zu oder Bestandteil von Dentalmaterial verwendet werden.

BEST AVAILABLE COPY

## Beschreibung

### Opaleszierende Glaskeramik

Die Erfindung bezieht sich auf eine opaleszierende Glaskeramik, insbesondere eine opaleszierende Glaskeramik als Dentalmaterial oder als Zusatz zu oder Bestandteil von Dentalmaterial, enthaltend zumindest die Komponenten SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, CaO sowie Me(IV)O<sub>2</sub>. Ferner bezieht sich die Erfindung auf ein Verfahren zur Herstellung einer opaleszierenden Glaskeramik sowie auf die Verwendung einer solchen.

Opaleszierende Gläser sind beispielsweise aus der EP 0 622 342 B1 bekannt. In der EP 0 622 342 B1 wird ein opaleszierendes Glas auf der Basis von SiO<sub>2</sub> – B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – K<sub>2</sub>O – Na<sub>2</sub>O – CaO – BaO – SrO – TiO<sub>2</sub> – ZrO<sub>2</sub> – P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> – CeO<sub>2</sub> offenbart. Die dort angegebenen linearen Wärmeausdehnungskoeffizienten (WAK) sind entweder viel zu hoch (Beispiele 5, 15, 26, 27 mit WAK ≥ 15, 1) oder viel zu niedrig (WAK ≤ 10,8), um für die bevorzugte Verwendung des Materials als Verblendkeramik für metallische Zahnrestaurationen in reiner Form einsetzbar zu sein. Für die Verblendung gängiger Legierungen ist ein Verschneiden mit weiteren Gläsern notwendig.

Außerdem haben Versuche ergeben, dass die aus EP 0 622 342 B1 bekannten Glaskeramiken zu trüb sind, so dass eine gute Ästhetik nicht gewährleistet ist. Insgesamt zeigen die aus EP 0 622 342 B1 bekannten opaleszierenden Glaskeramiken zu schwache und nur geringe brennstabile Opaleszenz, eine zu hohe Opazität und weisen keine Fluoreszenz auf.

Aus der US 6,022,819 ist ein Porzellanwerkstoff bestimmt für den Dentalbereich bekannt. Dieser weist als Bestandteile  $TiO_2$  bzw.  $ZrO_2$  auf. Der  $SiO_2$ -Anteil beträgt vorzugsweise 50 bis 85 Gew.-%.

Der vorliegenden Erfindung liegt das Problem zu Grunde, eine opaleszierende Glaskeramik, ein Verfahren zu ihrer Herstellung sowie ihre Verwendung zur Verfügung zu stellen, das eine verbesserte Opaleszenz bei gleichzeitig verbesserter Transparenz und eine auf andere Materialien abgestimmte Brenntemperatur bzw. Wärmeausdehnungskoeffizienten sowie Fluoreszenz aufweist.

Das Problem wird erfundungsgemäß durch eine opaleszierende Glaskeramik der eingangs genannten Art im Wesentlichen dadurch gelöst, dass die opaleszierende Glaskeramik  $ZrO_2$  und  $TiO_2$  frei ist, dass die Glaskeramik einen Me(II)O-Gehalt von weniger als 4 Gew.-% aufweist und dass der Me(IV) O<sub>2</sub>-Gehalt 0,5 bis in etwa 3 Gew.-% beträgt. In bevorzugter Weise ist vorgesehen, dass sich der Me(IV) O<sub>2</sub> – Gehalt aus 0 – 1 Gew.-% CeO<sub>2</sub> und 0 – 2,5 Gew.-% SnO<sub>2</sub> zusammensetzt.

Insbesondere beträgt der Me (II)O-Gehalt 2 – 3,5 Gew.-%, vorzugsweise 2,5 – 3 Gew.-%.

Eine bevorzugte Zusammensetzung enthält die folgenden Komponenten:

Komponente	Gew.-%
$SiO_2$	55 – 62
$Al_2O_3$	13 – 17
$B_2O_3$	0 – 2

P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1,5 – 3
Li <sub>2</sub> O	0 – 2
Na <sub>2</sub> O	7 – 12
K <sub>2</sub> O	8 – 12
MgO	0 – 2
CaO	1 – 4
BaO	0 – 2
Tb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0 – 3
Me(IV)O <sub>2</sub>	0,5 – 3

wobei die angegebene Menge Me(IV)O<sub>2</sub> aus 0 – 1 Gew.-% CeO<sub>2</sub> und 0 – 2,5 Gew.-% SnO<sub>2</sub> gebildet ist.

Insbesondere zeichnet sich die Zusammensetzung der Glaskeramik durch folgende Komponenten aus:

Komponente	Gew.-%
SiO <sub>2</sub>	58 - 60
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14 – 15
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2,3 – 2,6
Na <sub>2</sub> O	9,5 – 10,5
K <sub>2</sub> O	9 - 10
CaO	2,8 – 3,0
SnO <sub>2</sub>	1,3 – 1,6
CeO <sub>2</sub>	0,3 – 0,4
Tb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0 – 2,0

Erfnungsgemäß wird eine verbesserte Opaleszenz durch Entmischungen der Gläser auf Grund von P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> – und SnO<sub>2</sub> – Gehalten erreicht. Der Wärmeausdehnungskoeffizient (WAK) der erfundungsgemäßen Keramik liegt im Bereich von 9,0 – 13,5 x 10<sup>-6</sup>/K und kann über den K<sub>2</sub>O-Gehalt gesteuert werden.

Durch zusätzliches Einschmelzen von CeO<sub>2</sub> und/oder Tb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kann erreicht werden, dass die Glaskeramik fluoresziert, eine für Dentalkeramik wünschenswerte Eigenschaft. Durch eine Kombination beider Oxide wird eine starke, neutrale Fluoreszenz erreicht.

Des Weiteren kann die anwendungstechnische Brenntemperatur der Keramik über den Anteil an B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Li<sub>2</sub>O und Na<sub>2</sub>O gesteuert und gewünschten Werten angepasst werden. Die anwendungstechnisch relevante Brenntemperatur der erfindungsgemäßen Keramiken liegt im Bereich von 870 bis 970 °C.

Insgesamt wird eine Glaskeramik zur Verfügung gestellt, die bezüglich ästhetischer Verblendkeramik sämtlichen Anforderungen genügt.

Ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Glaskeramik zeichnet sich durch folgende Verfahrensschritte aus:

- 1.) Einwaage der Komponenten gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6;
- 2.) Mischen des Gemenges vorzugsweise in einem Rhönradmischer;
- 3.) Schmelzen des Gemenges in einem vorzugsweise gasbeheizten Ofen wie Tropftiegelofen bei vorzugsweise ca. 1500 °C;
- 4.) Abschrecken der aus dem Ofen heraustrtenden Schmelze in einem Wasserbad und anschließendes Trocknen;
- 5.) kurzzeitiges Mahlen der so erhaltenen Fritte in einer Mühle (z. B. Kugelmühle);
- 6.) Temperiern der Fritte;
- 7.) Einfüllen der Fritte nach Trocknung in eine Mühle wie Kugelmühle und Mahlen bis vorzugsweise ca. 10000 Umdrehungen;
- 8.) Sieben der gemahlenen Fritte durch ein Sieb, wobei der Siebdurchgang das Endprodukt bildet.

Vorzugsweise wird das Tempern der Fritte auf folgende Weise durchgeführt:

- a. Aufschichten der gemahlenen Fritte auf quarzbeschichtete Schamottplatten.
- b. Einstellen der Schamottplatten in einen auf ca. 960 °C aufgeheizten Ofen (z. B. Elektroofen),
- c. Entnahme der Platten aus dem Ofen nach ca. 40 Minuten,
- d. Abschrecken der zusammengeschmolzenen Frittekuchen in einem Wasserbad.

Die gemahlene Fritte wird bevorzugt durch ein Sieb mit einer Maschenweite M im Bereich von  $80 \mu\text{m} \leq M \leq 120 \mu\text{m}$  vorzugsweise  $M = 100 \mu\text{m}$  gesiebt.

Im Unterschied zu der aus EP 0 622 342 B1 bekannten Glaskeramik kommt die erfundungsgemäße Glaskeramik ohne  $\text{ZrO}_2$  und  $\text{TiO}_2$  aus und der Me (II)O-Gehalt bleibt unterhalb von 3 Gew.-%. Durch Einschmelzung von  $\text{CeO}_2$  und  $\text{Tb}_2\text{O}_3$  hat die erfundungsgemäße Opalkeramik außerdem Fluoreszenz. Ferner kann die Brenntemperatur an den gewünschten Anwendungszweck angepasst werden. Durch gezielte Leucit-Kristallisation lässt sich bei der erfundungsgemäßen Keramik die Wärmedehnung so einstellen, dass sie insbesondere zur Verblendung metallischer Gerüstwerkstoffe einsetzbar ist.

Weitere Einzelheiten, Vorteile und Merkmale der Erfindung ergeben sich nicht nur aus den Ansprüchen, den diesen zu entnehmenden Merkmalen -für sich und/oder in Kombination-, sondern auch aus den der nachfolgenden Beschreibung zu entnehmenden bevorzugten Ausführungsbeispielen.

Die Erfindung wird anhand nachstehender Ausführungsbeispiele erläutert, wobei die Proben 1, 2, 8 bis 21 als bevorzugt und die Proben 11 und 13 als besonders bevorzugt zu bezeichnen sind. Die Zusammensetzungen der Opalkeramik sind der Tabelle I zu entnehmen.

Tabelle I (Spalten 1 – 12)

Probe	Ivo.15	1	.2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Gewichts %													
SiO <sub>2</sub>	55,34	59,78	59,05	60,01	58,03	56,22	59,83	55,53	58,44	58,93	58,02	59,08	58,72
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16,09	14,52	14,63	16,45	15,91	16,83	16,4	14,71	14,23	14,44	14,34	14,48	14,78
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,22	0,44	0,44			1,09	1,07	2,23	0,44		1,1		
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2,59	2,32	2,42	2,33	2,38	2,06	1,4	2,46	2,44	2,43	2,43	2,43	2,44
Li <sub>2</sub> O				1,28	1,31	1,1	1,29	0,45					
Na <sub>2</sub> O	9,08	9,36	9,3	4,44	6,39	5,91	6	9,97	9,84	10,03	10,01	10,04	9,13
K <sub>2</sub> O	11,88	9,09	9,23	13,49	12,96	13,11	12,86	10	9,63	9,21	9,15	9,24	10,19
MgO													
CaO	2,6	2,97	2,95	0,09	1,3	1,91	0,09	2,88	2,98	2,97	2,97	2,97	2,97
BaO													
Tl <sub>2</sub> O <sub>3</sub>													
SnO <sub>2</sub>	1,52	0,88	0,85	0,86	0,87		1,45	0,89	0,88	0,88	1,43	1,44	
CeO <sub>2</sub>		1,1	1,06	0,86	0,87	1,07	0,33	1,11	1,1	1,1	0,33	0,33	
ZrO <sub>2</sub>	1,9												
TiO <sub>2</sub>	0,3												
errechneter Wärmeausdehnungskoeff. (Alpha x10exp.-6/K)													
	10,73	9,91	9,98	9,64	10,53	10,23	9,96	10,58	10,35	10,31	10,02	10,32	10,28
anwendungstechnisch relevante Brenntemperatur in °C													
	960	940	940	980	920	940	940	870	920	940	920	940	950
Temperung der Glasfritte (Min. / °C)													
	60/950	30/950	30/950		30/950		30/950	30/890	30/930	30/960	30/940	60/950	40/960
gemessener WAK													
	n.b.	n.b.	9,71		n.b.		17	n.b.	12,01	n.b.	n.b.	11,08	12,8
optische Werte													
L* <sub>transp.</sub>	69,7	77,1	76,6		trüb		81,4	65,8	79,8	80,5	80,9	81	79
b* <sub>tra.</sub> - b* <sub>ref.</sub>	26,5	31,6	32,8				9,4	27,4	25,6	29,3	34,9	30,3	32,9

Tabelle I (Spalten 13 - 22)

Probe	13	13 Zr/Ti	14	15	16	17	18	19	20	21	22
Gewichts %											
SiO <sub>2</sub>	58,48	58,48	57,19	58,97	58,1	57,19	57,67	57,86	57,86	58,22	58,22
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14,61	14,61	14,31	14,66	14,51	14,31	14,41	14,43	14,43	14,62	14,7
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>											
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2,44	2,44	2,44	2,04	2,85	2,44	2,44	2,44	2,44	2,46	2,51
Li <sub>2</sub> O											0,67
Na <sub>2</sub> O	9,9	9,9	9,85	9,91	9,88	9,85	9,86	9,87	9,87	9,19	9,21
K <sub>2</sub> O	9,93	9,93	9,79	9,8	10,03	9,79	9,85	9,86	9,86	10,94	10,1
MgO											1,43
CaO	2,86	2,86	2,67	2,86	2,86	2,67	2,67	2,67	2,67	2,83	0,07
BaO											1,3
Tb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			1,99			1,99	1,99	1,99	1,99		
SnO <sub>2</sub>	1,44		1,44	1,44	1,44	1,77	0,88	0,44		1,42	1,45
CeO <sub>2</sub>	0,33		0,33	0,33	0,33		0,22	0,44	0,88	0,33	0,33
ZrO <sub>2</sub>		1,22									
TiO <sub>2</sub>		0,55									
errechneter Wärmeausdehnungskoeff. ( $\text{Alpha} \times 10^6 \text{exp.}^{-6/K}$ )											
	10,49	10,45	10,52	10,41	10,56	10,52	10,54	10,54	10,54	10,55	10,44
anwendungstechnisch relevante Brenntemperatur in °C											
	950	950	960	950	950	950	950	950	950	950	930
Temperung der Glasfritte (Min. / °C)											
	40/960	40/960	40/960	40/960	40/960	40/960	40/960	40/960	40/960	40/960	40/940
gemessener WAK											
	12,6	10,59	11,6	11,24	11,08	10,53	n.b.	n.b.	12,34	13,23	n.b.
optische Werte											
L* transp.	80	78,9	80,3	83,3	78,1	82,6	79,5	80,2	75,2	76	71,3
b*tra- b*ref.	32,9	33,6	27,6	24,4	36,1	28,5	32,5	31	33,2	33,8	15,2

Ein Vergleich der Proben zeigt, dass der Wärmeausdehnungskoeffizient der erfundungsgemäßen Glaskeramik steuerbar ist. So kann ein Wärmeausdehnungskoeffizient (WAK) im Bereich von  $9,0$  bis  $13,5 \times 10^{-6}/\text{K}$  eingestellt werden. Im Vergleich zu den aus EP 0 622 342 B1 bekannten Keramiken, die entweder einen zu geringen WAK ( $\leq 11 \times 10^{-6}/\text{K}$ ) oder einen zu hohen WAK ( $\geq 16 \times 10^{-6}/\text{K}$ ) aufweisen, kann die erfundungsgemäße Glaskeramik in den im Dentalbereich besonders wichtigen WAK-Bereich von  $11,0$  bis  $13,0 \times 10^{-6}/\text{K}$  für Verblendkeramiken eingestellt werden.

Versuche haben gezeigt, dass der  $\text{SnO}_2$  – und/oder  $\text{CeO}_2$  – Gehalt geeignet ist, die Kristallisation geringer Mengen an Leucit anzuregen, die für die Anhebung des WAK notwendig ist.

Ein Vergleich der Probe 13 mit 1,44 %  $\text{SnO}_2$  mit einer Probe, in welcher entsprechend den Ansprüchen aus EP 0 622 342 B1 das  $\text{SnO}_2$  durch  $\text{ZrO}_2$  und  $\text{TiO}_2$  ausgetauscht wurde (Probe „13 Zr/Ti“ in Tabelle), zeigt deutlich, dass bei letzterer Probe der WAK bei Annahme eines homogenen Glases ungefähr dem rechnerisch ermittelten Wert entspricht, was als Fehlen einer Leucit-Kristallisation gedeutet werden kann.

Die Beispiele zeigen, dass der WAK bei der erfundungsgemäßen Glaskeramik bei ausreichendem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - Gehalt über den  $\text{K}_2\text{O}$  - Gehalt gesteuert werden kann. Diese Eigenschaft zeigen insbesondere die Proben 11 bis 14 und 21. Die Proben 15 und 16 verdeutlichen, dass auch der  $\text{P}_2\text{O}_5$  – Gehalt, der das Maß der Phasentrennung des Glases bestimmt, Einfluss hat.

Durch zusätzliches Einschmelzen von  $\text{CeO}_2$  und/oder  $\text{Tb}_2\text{O}_3$  kann erreicht werden, dass die Glaskeramik fluoresziert. Dabei konnte festgestellt werden, dass die Einschmelzung von lediglich  $\text{CeO}_2$  zu schwach bläulicher Fluoreszenz und von  $\text{Tb}_2\text{O}_3$  zu einer stärkeren, aber für natürliche Zähne untypisch gelben Fluoreszenz führt. Nur mit einer Kombination beider Oxide wird eine starke, neutrale Fluoreszenz erreicht, wie dies die Proben 17 bis 20 zeigen. Die Proben 19 und 20 sind für die Fluoreszenz optimal.

Die Brenntemperatur der Glaskeramik kann über den Anteil an  $B_2O_3$ ,  $Li_2O$  und  $Na_2O$  gesteuert und dem gewünschten Wert angepasst werden, wie dies die Proben 10 und 12 zeigen. Die anwendungstechnisch relevanten Brenntemperaturen der erfahrungsgemäß Glaskeramiken liegen im Bereich von 870 °C bis 970 °C.

Die Probe 13 hat sämtliche bevorzugten Eigenschaften. Die Brenntemperatur und der WAK sind ideal und gleichzeitig sind die optischen Werte mit einer Transparenz von  $L^*$  (Transparenz) = 80 und einem  $\Delta b^*$  = 32,9 sehr gut. Im Vergleich dazu hat die gemäß EP 0 622 342 B1 nachvollzogene Keramik (Ivo. 15), nur ein  $\Delta b^*$  von 26,5 bei einer Transparenz von  $L^*$  (transp.) = 69,7.

Es ist zu erwähnen, dass die chemische Beständigkeit und Biegefestigkeit der dargestellten Beispiele die Forderungen der maßgeblichen Normen für Dentalkeramiken (ISO 9693) erfüllen.

Die beispielhaften Ausführungen gemäß der Proben 13, 15 und 16 zeigen den Einfluss des  $P_2O_5$  – Gehaltes. Beispiel 13 mit einem  $P_2O_5$ -Gehalt von 2,44 Gew.-% wird als optimal angesehen, während bei dem Beispiel 15 mit einem  $P_2O_5$ -Gehalt von 2,04 Gew.-% die Transparenz auf Kosten der Opaleszenz erhöht ist und bei Beispiel 16 mit einem  $P_2O_5$ -Gehalt von 2,85 Gew.-% eine erhöhte Opaleszenz bei verminderter Transparenz festzustellen ist.

Die Tabelle I zeigt auch Ausführungen (Proben 3, 4, 5, 6, 7 und 22), deren Zusammensetzungen außerhalb des beanspruchten Bereichs liegen. Dabei haben die Proben 3 bis 5 einen zu hohen  $K_2O$ -Gehalt und Probe 3 zusätzlich zu wenig  $CaO$ . Es hat sich gezeigt, dass diese beispielhaften Ausführungen schon im ungetemperten Zustand – vermutlich wegen zu starker Leucitkristallisation – zu trübe sind. Probe 6 ist trotz hohem Leucitgehaltes zwar transparent, da es wegen eines  $P_2O_5$ -Gehalts von unter 1,5 Gew.-% nur geringe Neigung zur Entmischung hat, ist ihre Opaleszenz aber zu gering. Bei Probe 7 führt ein zu hoher  $B_2O_3$ -Gehalt zu einer zu starken Trübung und bei Probe 22 wurde  $CaO$  durch  $MgO$  und  $BaO$  ersetzt, was zu einer verminderten Opaleszenz führt.

Die erfindungsgemäßen Glaskeramiken wurden gemäß folgendem Herstellungsverfahren hergestellt:

1. Einwaage der Rohstoffe gemäß Angabe in Tabelle 1.
2. Mischen des Gemenges in einem Rhönradmischer.
3. Schmelzen des Gemenges in einem gasbeheizten Tropfriegelofen bei ca. 1500 °C.
4. Abschrecken der aus dem Ofen herauslaufenden Schmelze in einem Wasserbad.
5. Trocknen der Schmelze.
6. Kurzzeitiges Mahlen der so erhaltenen Fritte in einer Kugelmühle.
7. Tempern der Fritte auf folgende Weise:
  - Aufschichten der gemahlenen Fritte auf quarzbeschichtete Schamottplatten
  - Einstellen dieser Platten in einen auf 960 °C aufgeheizten Elektroofen
  - Entnahme der Platten nach ca. 40 Minuten aus dem Ofen
  - Abschrecken des zusammengeschmolzenen Frittekuchen im Wasserbad.
8. Einfüllen der Fritte nach Trocknung in die Kugelmühle und Mahlen bis vorzugsweise ca. 10000 Umdrehungen.
9. Sieben der gemahlenen Fritte durch ein Sieb mit vorzugsweise 100 µm Maschenweite.

Zur Messung von Opaleszenz und Transparenz der Opalkeramik ist anzumerken, dass 3 Gramm der pulvelförmigen Opalkeramik in einer Presse zu einer Ronde verdichtet wurden und diese bei der Anwendungstemperatur wie bei der Probe 13 von 950 °C in einem zahntechnischen Vakuumbrennofen zusammengesintert wurde. Diese so erhaltene Ronde hat eine Dicke von ca. 2,5 mm. Im Falle der Opaleszenz erscheinen diese Ronden bei Durchsicht orange-gelb, da vorrangig das nicht gestreute langwellige Licht ins Auge fällt. Bei Aufsicht gegen einen dunklen Hintergrund hingegen erscheint die Ronde bläulich, da in diesem Fall das stärker gestreute kurzwellige Licht gesehen wird.

Dieses Phänomen lässt sich mit einem Spektralphotometer quantitativ bestimmen. Hierzu werden im Photometer beispielsweise der Firma Minolta (CM-3610d) die L\*,a\*,b\*-Werte in Transmission und in Reflexion auf schwarzem Grund gemessen, wobei ein 2°-Beobachter und Normlicht D65 vorausgesetzt werden. Im L\*,a\*,b\*-Farbsystem steht

ein positiver  $b^*$ -Wert für den Gelbanteil des Lichtes, ein negativer  $b^*$ -Wert hingegen für seinen Blauanteil. Je höher der absolute Betrag, desto intensiver die Farbe.

Die opaleszierenden Ronden ergeben folglich bei Transmission positive- und bei Reflexion negative  $b^*$ -Werte. Je mehr die beiden  $b^*$ -Werte voneinander abweichen, desto stärker ist die Opaleszenz.

Der in Transmission gemessene  $L^*$ -Wert kann darüberhinaus als Maß für die Transparenz der Ronde verwendet werden.

Ästhetisch befriedigende Resultate bei Zahnrestaurierungen werden mit Opalkeramiken erreicht, deren Ronden ein  $\Delta b^*$  von mindestens 25 und  $L^*$  (transm.) von mindestens 75 aufweisen.

**Patentansprüche****Opaleszierende Glaskeramik**

1. Opaleszierende Glaskeramik, insbesondere eine opaleszierende Glaskeramik als Dentalmaterial oder als Zusatz zu oder Bestandteil von Dentalmaterial, enthaltend zumindest die Komponenten  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$  sowie  $\text{Me(IV)O}_2$ ,  
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t,  
dass die opaleszierende Keramik  $\text{ZrO}_2$  und  $\text{TiO}_2$  frei ist, dass die Glaskeramik einen  $\text{Me(II)O}$ -Gehalt von weniger als 4 Gew.-% aufweist und dass der  $\text{Me(IV)O}_2$  – Gehalt 0,5 bis 3 Gew.-% beträgt.
2. Opaleszierende Glaskeramik nach Anspruch 1,  
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t,  
dass sich  $\text{Me(IV)O}_2$  aus 0 – 1 Gew.-%  $\text{CeO}_2$  und 0 – 2,5 Gew.-%  $\text{SnO}_2$  zusammensetzt.
3. Opaleszierende Glaskeramik nach Anspruch 1,  
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t,  
dass der  $\text{Me(II)O}$ -Gehalt 2 – 3,5 Gew.-%, insbesondere 2,5 – 3 Gew.-% beträgt.
4. Opaleszierende Glaskeramik nach einem der Ansprüche 1 bis 3,  
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t,  
dass die Glaskeramik folgende Komponenten enthält:

Komponente	Gew.-%
SiO <sub>2</sub>	55 – 62
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13 – 17
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0 – 2
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1,5 – 3
Li <sub>2</sub> O	0 – 2
Na <sub>2</sub> O	7 – 12
K <sub>2</sub> O	8 – 12
MgO	0 – 2
CaO	1 – 4
BaO	0 – 2
Tb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0 – 3
Me(IV)O <sub>2</sub>	0,5 – 3

wobei die angegebene Menge Me(IV)O<sub>2</sub> aus 0 – 1 Gew.-% CeO<sub>2</sub> und 0 – 2,5 Gew.-% SnO<sub>2</sub> gebildet ist.

5. Opaleszierende Glaskeramik nach einem der Ansprüche 1 bis 3, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , dass die Glaskeramik folgende Komponenten enthält:

Komponente	Gew.-%
SiO <sub>2</sub>	58 - 60
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14 – 15
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2,3 – 2,6
Na <sub>2</sub> O	9,5 – 10,5
K <sub>2</sub> O	9 – 10
CaO	2,8 – 3,0
SnO <sub>2</sub>	1,3 – 1,6
CeO <sub>2</sub>	0,3 – 0,4
Tb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0 – 2,0

6. Opaleszierende Glaskeramik nach zumindest einem der vorhergehenden Ansprüche,  
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,  
dass zur Erzielung einer fluoreszierender Eigenschaft CeO<sub>2</sub> und/oder Tb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> eingeschmolzen ist.
7. Opaleszierende Glaskeramik nach zumindest einem der vorhergehenden Ansprüche,  
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,  
dass die Glaskeramik einen Wärmeausdehnungskoeffizienten (WAK) im Bereich von 9,0 – 13,5 x 10<sup>-6</sup>/K, insbesondere 10,5 – 12,0 x 10<sup>-6</sup>/K aufweist.
8. Verfahren zur Herstellung einer opaleszierenden Glaskeramik nach einem der Ansprüche 1 bis 7, insbesondere einer opaleszierenden Glaskeramik als Dentalmaterial oder als Zusatz zu oder Bestandteil von Dentalmaterial, enthaltend zumindest die Komponenten SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, CaO sowie Me(IV)O<sub>2</sub>,  
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,  
dass das Verfahren folgende Verfahrensschritte umfasst:

- Einwaage und Mischen der Komponenten mit einem Mischungsverhältnis gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6;
- Schmelzen des Gemenges in einem Ofen;
- Abschrecken der aus dem Ofen heraustretenden Schmelze in einem Wasserbad und anschließendes Trocknen;
- Mahlen der so erhaltenen Fritte in einer Mühle;
- Tempern der Fritte;
- Abfüllen der Fritte nach Trocknung in eine Mühle und Mahlen der Fritte;
- Sieben der gemahlenen Fritte durch ein Sieb, wobei der Siebdurchgang das Endprodukt bildet.

9. Verfahren nach Anspruch 8,

d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,

dass das Temperiern der Fritte in folgender Weise durchgeführt wird:

- Aufschichten der gemahlenen Fritte auf quarzbeschichtete Schamottplatten,
- Einstellen der Schamottplatten in einen auf eine Temperatur T mit  $850^{\circ}\text{C} \leq T \leq 1000^{\circ}\text{C}$  aufgeheizten Ofen wie Elektroofen,
- Entnahme der Platten aus dem Ofen nach einer Zeit t mit  $30\text{ min} \leq t \leq 60$ ,
- Abschrecken der zusammengeschmolzenen Frittekuchen in einem Wasserbad.

10. Verfahren nach Anspruch 8 oder 9,

d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,

dass die Komponenten in einem Rhönradmischer gemischt werden

11. Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 8 bis 10,

d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,

dass das Gemenge in einem vorzugsweise gasbeheizten Tropftiegelofen geschmolzen wird.

12. Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 8 bis 11,

d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,

dass die Fritte nach Trocknung in eine Kugelmühle abgefüllt und mit etwa 10 000 Umdrehungen pro Minute gemahlen wird.

13. Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 8 bis 12,

d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,

dass die gemahlene Fritte vorzugsweise durch ein Sieb mit einer Maschenweite M im Bereich von  $80\text{ }\mu\text{m} \leq M \leq 120\text{ }\mu\text{m}$  vorzugsweise  $M = 100\text{ }\mu\text{m}$  gesiebt wird.

14. Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 8 bis 13,  
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,  
dass das Zusammensintern durch Erwärmen des Granulats auf 870 bis 970 °C be-wirkt wird.
15. Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 8 bis 14,  
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,  
dass der Wärmeausdehnungskoeffizient (WAK) durch den K<sub>2</sub>O-Gehalt auf einen Wert  $9,0 \leq \text{WAK} \leq 13,5 \times 10^{-6}/\text{K}$  eingestellt wird.
16. Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 8 bis 15,  
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,  
dass die Brenntemperatur der opaleszierenden Glaskeramik über Anteile von B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Li<sub>2</sub>O und Na<sub>2</sub>O gesteuert wird und vorzugsweise im Bereich von 870 °C bis 970 °C liegt.
17. Verwendung der opaleszierenden Glaskeramik nach zumindest einem der vorherge-henden Ansprüche als Dentalmaterial oder als Zusatz zu oder Bestandteil von Den-talmaterial.
18. Verwendung nach Anspruch 17, wobei das opaleszierende Glas Bestandteil von Inlays, Onlays, Brücken oder Kronen ist.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 03/06644

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C03C3/097 C03C4/00 A61K6/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C03C A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 885 855 A (IVOCLAR AG) 23 December 1998 (1998-12-23) page 7, line 2-10; claims 1-21 ---	1-18
A	EP 0 622 342 A (IVOCLAR AG) 2 November 1994 (1994-11-02) page 2, line 43 -page 3, line 58; claims 1-10 ---	1-18
A	US 6 280 863 B1 (DRESCHER HELGA ET AL) 28 August 2001 (2001-08-28) column 3, line 1-67; claims 1-28 ---	1-18
A	US 6 022 819 A (KAISER LISA M ET AL) 8 February 2000 (2000-02-08) column 5, line 1-39; claims 1-56; examples 1-3 -----	1-18

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the International filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the International search

29 October 2003

Date of mailing of the International search report

05/11/2003

## Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Maurer, R

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/06644

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
EP 0885855	A	23-12-1998		DE 19725555 A1 AT 235436 T CA 2239865 A1 DE 59807608 D1 EP 0885855 A2 JP 2983962 B2 JP 11029342 A US 6280863 B1	24-12-1998 15-04-2003 12-12-1998 30-04-2003 23-12-1998 29-11-1999 02-02-1999 28-08-2001
EP 0622342	A	02-11-1994		DE 4314817 A1 AT 169605 T AU 677987 B2 AU 6078694 A CA 2122550 A1 DE 59406635 D1 EP 0622342 A1 US 5432130 A	03-11-1994 15-08-1998 15-05-1997 03-11-1994 31-10-1994 17-09-1998 02-11-1994 11-07-1995
US 6280863	B1	28-08-2001		DE 19725555 A1 AT 235436 T CA 2239865 A1 DE 59807608 D1 EP 0885855 A2 JP 2983962 B2 JP 11029342 A	24-12-1998 15-04-2003 12-12-1998 30-04-2003 23-12-1998 29-11-1999 02-02-1999
US 6022819	A	08-02-2000	US	6206958 B1	27-03-2001

## INTERNATIONALE RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/06644

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
 IPK 7 C03C3/097 C03C4/00 A61K6/06

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprästoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C03C A61K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprästoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 885 855 A (IVOCLAR AG) 23. Dezember 1998 (1998-12-23) Seite 7, Zeile 2-10; Ansprüche 1-21 ----	1-18
A	EP 0 622 342 A (IVOCLAR AG) 2. November 1994 (1994-11-02) Seite 2, Zeile 43 -Seite 3, Zeile 58; Ansprüche 1-10 ----	1-18
A	US 6 280 863 B1 (DRESCHER HELGA ET AL) 28. August 2001 (2001-08-28) Spalte 3, Zeile 1-67; Ansprüche 1-28 ----	1-18
A	US 6 022 819 A (KAISER LISA M ET AL) 8. Februar 2000 (2000-02-08) Spalte 5, Zeile 1-39; Ansprüche 1-56; Beispiele 1-3 -----	1-18

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem Internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*&amp;\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

29. Oktober 2003

05/11/2003

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
 Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Maurer, R

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur Patentfamilie gehören

Internationale Aktenzeichen

PCT/EP 03/06644

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 0885855	A	23-12-1998		DE 19725555 A1 AT 235436 T CA 2239865 A1 DE 59807608 D1 EP 0885855 A2 JP 2983962 B2 JP 11029342 A US 6280863 B1		24-12-1998 15-04-2003 12-12-1998 30-04-2003 23-12-1998 29-11-1999 02-02-1999 28-08-2001
EP 0622342	A	02-11-1994		DE 4314817 A1 AT 169605 T AU 677987 B2 AU 6078694 A CA 2122550 A1 DE 59406635 D1 EP 0622342 A1 US 5432130 A		03-11-1994 15-08-1998 15-05-1997 03-11-1994 31-10-1994 17-09-1998 02-11-1994 11-07-1995
US 6280863	B1	28-08-2001		DE 19725555 A1 AT 235436 T CA 2239865 A1 DE 59807608 D1 EP 0885855 A2 JP 2983962 B2 JP 11029342 A		24-12-1998 15-04-2003 12-12-1998 30-04-2003 23-12-1998 29-11-1999 02-02-1999
US 6022819	A	08-02-2000	US	6206958 B1		27-03-2001

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**